



Eur päisch s Pat ntamt
Europ an Patent Offi
Office uropéen des br v ts



Veröffentlichungsnummer: **0 632 102 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94109171.2**

51 Int. Cl.⁸: **C09B 23/00, C09B 23/04,
C09B 23/10, C08K 5/34,
C08K 5/15**

22 Anmeldetag: **15.06.94**

30 Priorität: **28.06.93 DE 4321420
29.11.93 DE 4340560**

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

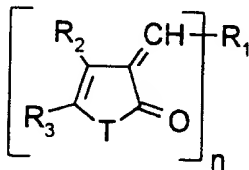
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.01.95 Patentblatt 95/01

72 Erfinder: **Roschger, Peter, Dr.
Adamstrasse 24
D-51063 Köln (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

54 **Massefärben von Kunststoffen.**

57 Farbstoffe der Formel (I)



(I),

worin

n 1 oder 2 bedeutet,

T 0 oder N-R₀ bedeutet, worin

R₀ H, Alkyl, Aryl, Acyl bedeutet oder mit R₂ oder R₃ zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bildet,

R₁ für n = 1, Aryl, Hetaryl oder Heterocyclidenmethyl und

für n = 2, eine direkte Bindung oder Arylen bedeutet und

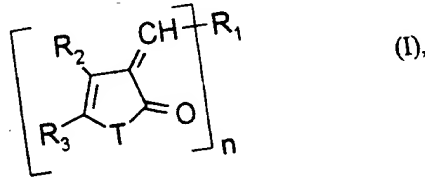
R₂ und R₃ unabhängige oder cyclische Reste mit der in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen sind,

werden zum Massefärben von Kunststoffen, vorzugsweise von Thermoplasten, eingesetzt.

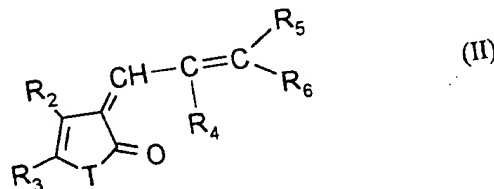
EP 0 632 102 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Massefärben von Kunststoffen. Die Massefärbung von Kunststoffen, beispielsweise von Thermoplasten ist bekannt aus z.B. GB-A-1 386 846, US-A-3 655 670. Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, daß die zur Verwendung kommenden Farbstoffe nur farbschwache gelbe (vgl. GB-A-1 386 846, US-A-3 655 670) Farbtöne liefern.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Massefärben von Kunststoffen mit Farbstoffen der Formel (I)



15
20
25
30
worin
n 1 oder 2, vorzugsweise 1 bedeutet,
T für 0 oder N-R₀ steht, worin
R₀ H, Alkyl, Aryl, Acyl bedeutet oder mit R₃ oder R₂ zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bildet,
R₁ für n = 1, Aryl, Hetaryl oder Heterocyclidenmethyl und
R₂, R₃ für n = 2, eine direkte Bindung oder Arylen bedeutet,
unabhängig voneinander für H, Alkyl, Aryl, Aryl- oder Alkylsulfonyl, Cyano, einen Rest der Formel -COR stehen, worin R für Alkoxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino, Alkyl oder Aryl steht oder gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen, heteroaromatischen oder heteroaliphatischen Ringes bilden.
"Alkyl" steht hier und im folgenden soweit nicht näher definiert, für gegebenenfalls substituiertes offenkettiges Alkyl, offenkettiges Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl.
In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens kommen Farbstoffe der Formel (II)



40 zum Einsatz, worin
T 0 oder N-R₀ bedeutet, worin
R₀ die oben angegebene Bedeutung hat,
R₄ und R₅ zusammen den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen, insbesondere Phenyl- oder Naphthyl-, oder heteroaromatischen, insbesondere eines gegebenenfalls ein- oder zweifach benzanellierten Thiophen-, Furan-, Pyrrol-, Thiazol-, Oxazol-, Imidazol-, Pyridin-, Pyran- oder Pyrimidin-Restes bilden und
45 R₆ für H, Alkyl, Halogen, OH, Alkoxy, Acyloxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Dialkylamino oder Acylamino steht, wobei die möglichen Substituenten an dem durch R₄ und R₅ gebildeten Ring vorzugsweise die Bedeutung von R₅ besitzen, oder
50 R₅ und R₆ zusammen den Rest eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen und
R₄ für H oder Alkyl steht und
R₂ und R₃ die oben angegebene Bedeutung haben.
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens kommen



20

25

36

34

44

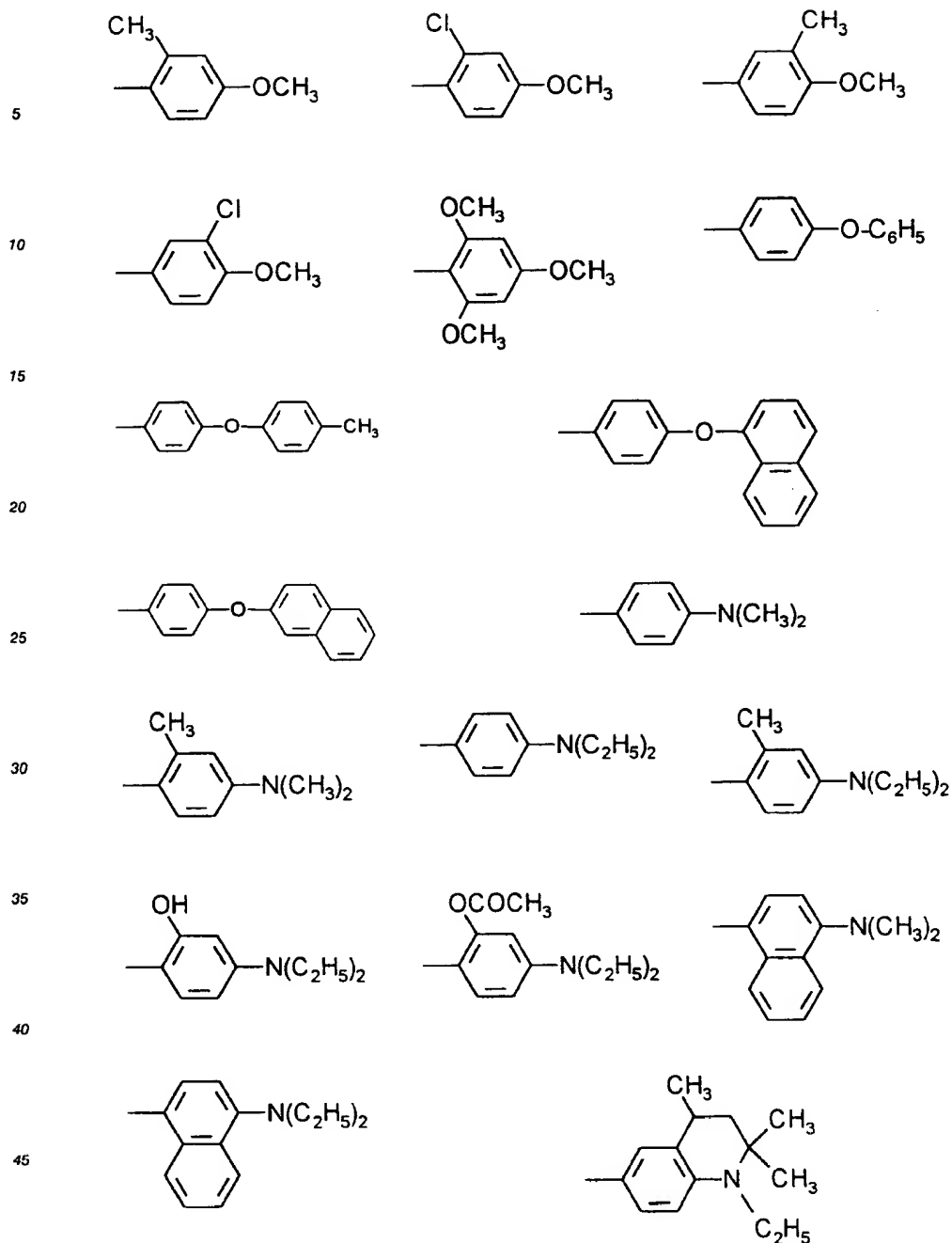
45

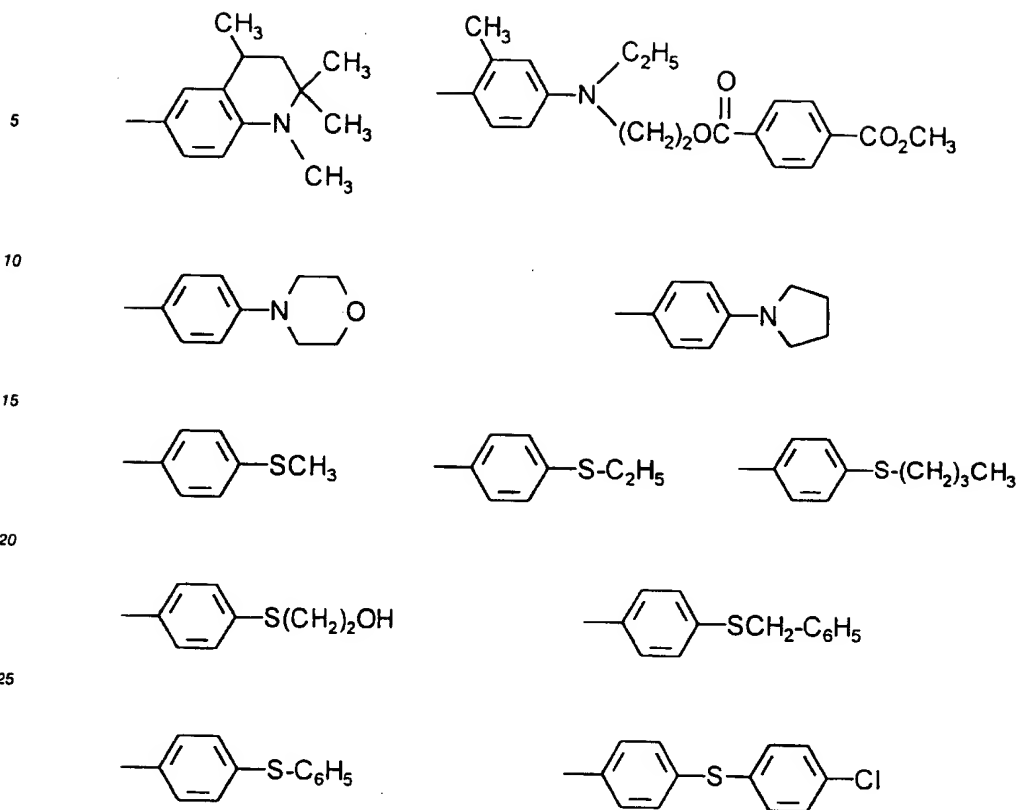
5

5

Besonders geeignete Ringe E sind beispielsweise:



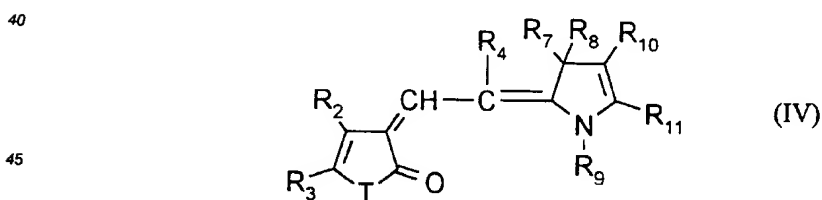




In einer weiterhin besonders bevorzugten Ausführungsform kommen Farbstoffe der Formel (II) zum Einsatz, worin

35 R_5 und R_6 zusammen den Rest eines gegebenenfalls ein- oder zweifach benzanellierten und/oder weitersubstituierten Pyrrols, Thiazols, Oxazols, Imidazols, Pyridins, Pyrans oder Pyrimidins bilden, und R_2 , R_3 und R_4 die obige Bedeutung besitzen.

Ganz besonders bevorzugt werden dabei Farbstoffe der Formel (IV) eingesetzt,



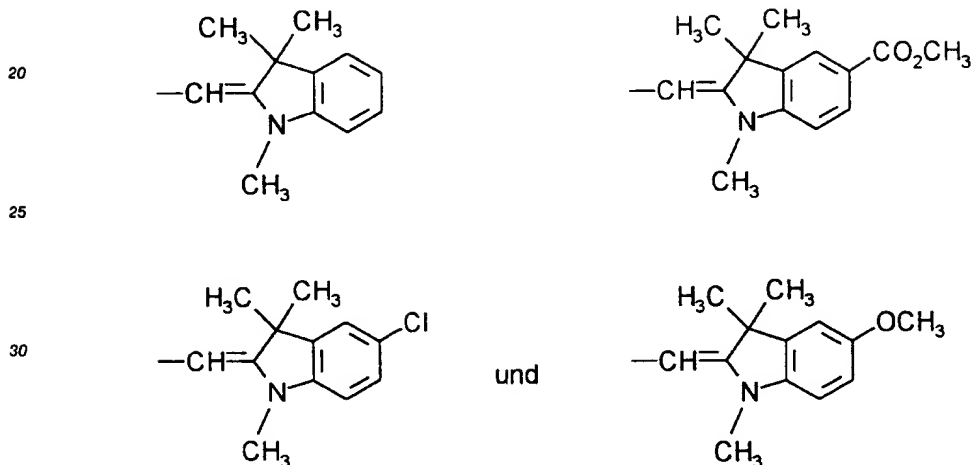
worin

50 T , R_2 und R_3 die obigen Bedeutungen haben,
 R_4 die obige Bedeutung hat, vorzugsweise für H steht,
 R_7 , R_8 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise CH_3 , C_2H_5 oder C_3H_7 stehen
oder gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten carbocyclischen 5- oder
6-Rings, vorzugsweise eine Tetra- oder Penta-Methylengruppe bilden,
55 R_9 eine gegebenenfalls durch Phenyl, Cl, OH, CN, Alkoxy, Dialkylamino
oder Acyloxy substituierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet und
 R_{10} , R_{11} gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten Benzol- oder Naphthalinrin-
ges bilden, wobei als bevorzugte Substituenten Cl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl

und C₁-C₄-Alkoxy zu nennen sind.
Geeignete Reste der Formel



15 sind beispielsweise:



In einer anderen Ausführungsform des Verfahrens werden Farbstoffe der Formel (I) verwendet, worin n = 2 bedeutet und

40 R₁ für eine direkte Bindung oder einen Arylenrest, vorzugsweise Phenylen, insbesondere 1,4-Phenylen, steht und

T, R₀, R₂ und R₃ die obige Bedeutung haben.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens werden die oben beschriebenen Farbstoffe, insbesondere die der Formel (III) und (IV), bevorzugt verwendet, worin

R₂ für Wasserstoff steht und

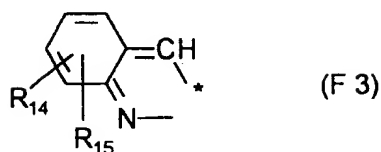
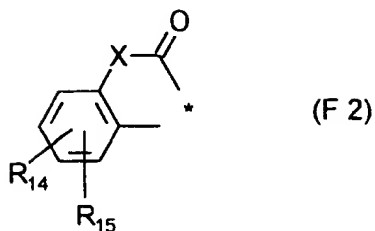
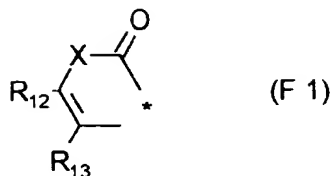
45 R₃ für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, vorzugsweise OCH₃, Cl, Br oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht beispielsweise C₆H₅ oder



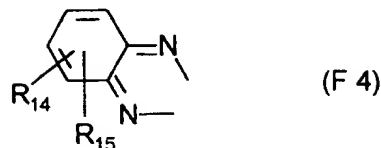
oder

R₂ und R₃ gemeinsam einen Rest der Formel

55



oder



bilden,

wobei die mit * markierte Bindung die R₂-Verknüpfung kennzeichnet und worin
für O oder N-R₁₆ steht, wobei R₁₆ H, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

R₁₂ für H, Phenyl oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R₁₃ für H, Phenyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Mono- oder di-alkylaminocarbonyl, Arylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, Benzyl oder Cl steht,

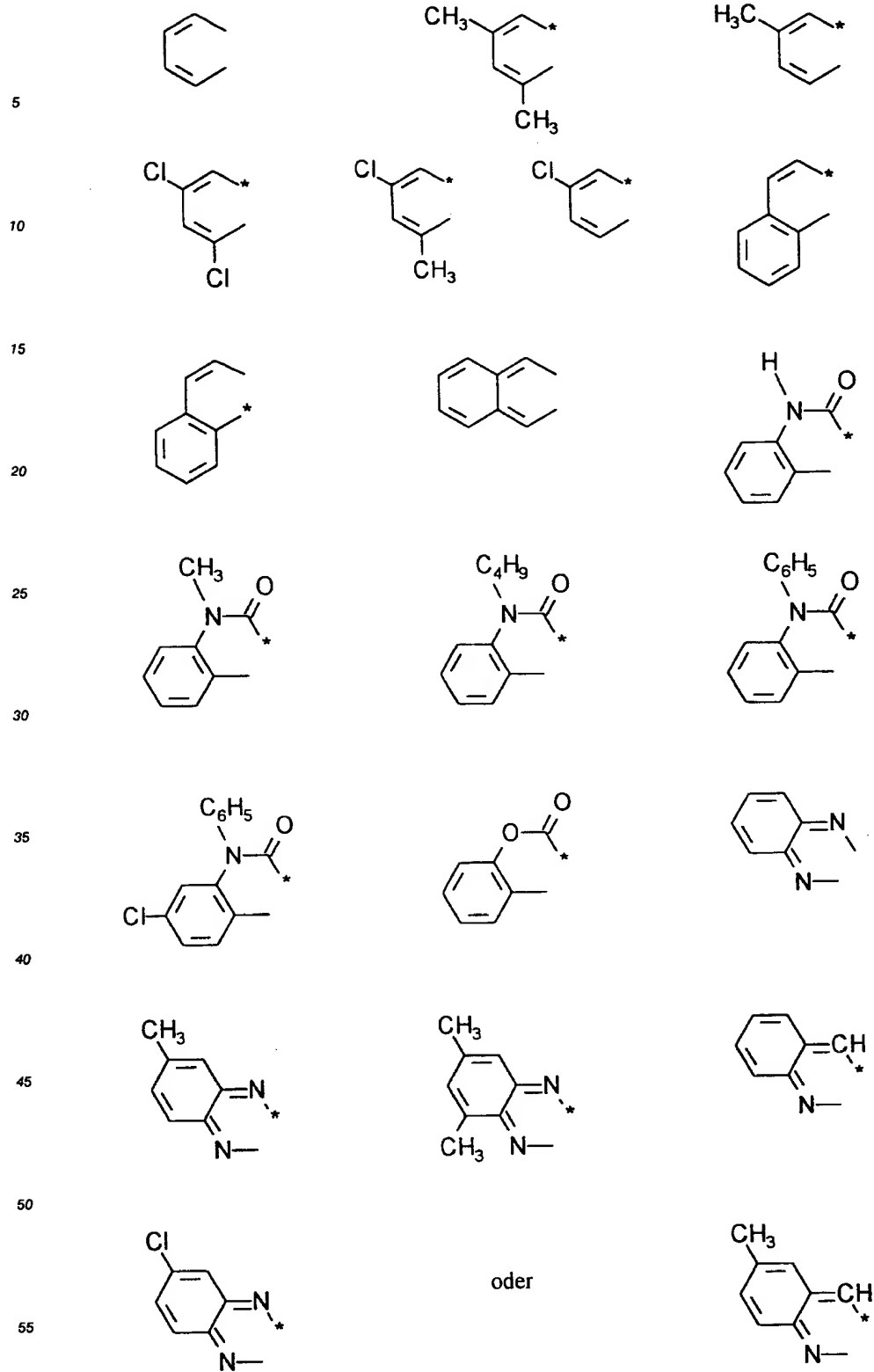
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander für H, Cl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl stehen oder gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls mit diesen Substituenten substituierten Benzoringes bilden oder

R₂ und R₃ den Rest eines gegebenenfalls substituierten Benzo- oder Naphthoringes bilden, wobei der Naphthoring vorzugsweise unsubstituiert und 1,2-, 2,1- oder 2,3-verknüpft ist und der Benzoring vorzugsweise durch

0 bis 2 voneinander unabhängigen C₁-C₆-Alkylgruppen oder Chloratomen oder

0 bis 1 C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonylreste substituiert ist.

Geeignete Reste, die zusammen von R₂ und R₃ gebildet werden, sind beispielsweise:

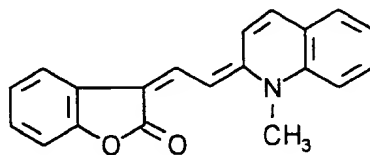


wobei die mit * markierte Bindung die R₂-Verknüpfung kennzeichnet.

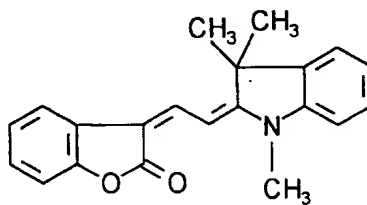
In einer weiteren besonderen Ausführungsform steht R₃ für H, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl, insbesondere für H oder C₁-C₄-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, sek- oder tert.-Butyl.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind neue Farbstoffe der Formel (I), worin

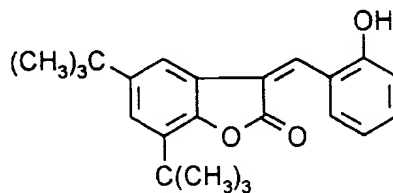
- 5 n = 1 oder 2,
 T = 0,
 R₁ für n = 1 Aryl, Hetaryl oder Heterocyclidenmethyl und
 für n = 2 eine direkte Bindung oder Arylen bedeutet und
 R₂ und R₃ gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen, heteroaromati-
 10 schen oder heteroaliphatischen Ringes bilden,
 ausgenommen Farbstoffe der Formel



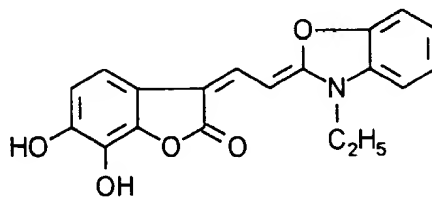
20 bekannt aus GB-A 966.865



30 bekannt aus GB-A 899.917

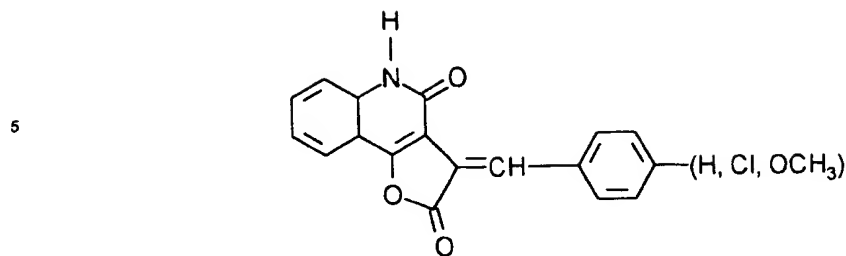


40 bekannt aus J.Chem.Soc.Perkin Trans. I (1992), 2981-2984

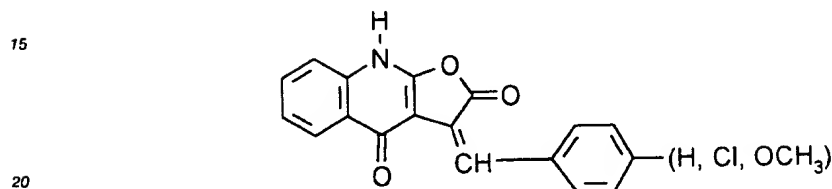


50 bekannt aus DE-A-1 912 102

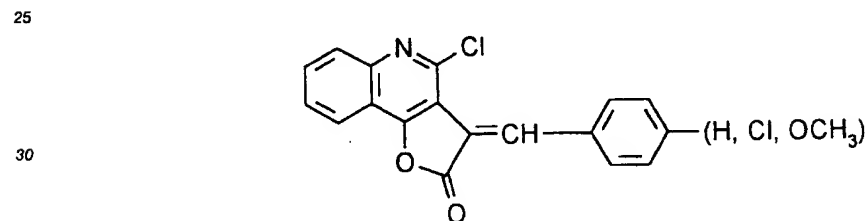
55



bekannt aus Synthesis 1990 S. 789-794



bekannt aus Synthesis 1990 S. 789-794



35 bekannt aus Synthesis 1990 S. 789-794
und Farbstoffe der Formel



45 worin

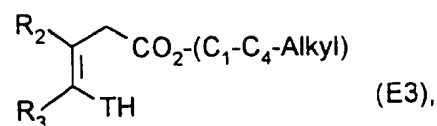
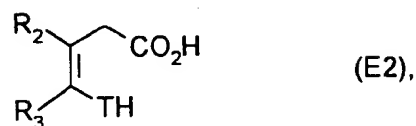
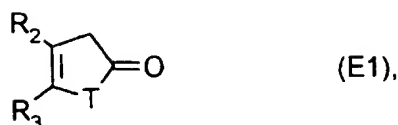
R 2-Furyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3,4-Dichlorophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2-Bromophenyl, 4-Bromophenyl, 2-Chlorophenyl, 3-Chlorophenyl, 4-Chlorophenyl, 2-Fluorophenyl, 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Methylenedioxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl und 3,4-Diethoxyphenyl bedeutet aus J. Heterocycl. Chem. 1, (1964) S. 205-206 bekannt.

Bevorzugt sind neue Farbstoffe der Formel (I), die den bevorzugten Ausführungsformen des obigen Verfahrens für T = 0 entsprechen.

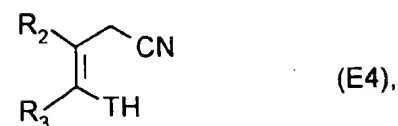
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen erfindungsgemäßen

55 Farbstoffe der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man

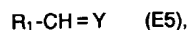
a) Verbindungen der Formel



oder



worin R_2 und R_3 gemeinsam die für die neuen Farbstoffe der Formel (I) mit $T = 0$ genannte Bedeutung besitzen,
mit Verbindungen der Formel



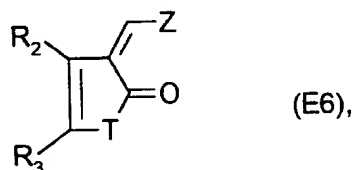
in welcher

R_1 für $n = 1$ oder 2 die obigen Bedeutungen besitzt und

Y für O, (C₆-C₁₀-Aryl)N, insbesondere Phenyl-N, (C₁-C₄-Alkyl)₂N⁺, insbesondere (CH₃)₂N⁺, (C₆-C₁₀-Aryl)(C₁-C₅-Acyl)N⁺, insbesondere (Phenyl)(CH₃CO)N⁺ oder (C₆-C₁₀-Aryl)(C₁-C₅-Alkyl)N⁺, insbesondere (Phenyl)(CH₃)N⁺ steht,

unter Abspaltung von YH_2 (und gegebenenfalls H_2O , Alkyl-OH bzw. NH_3) in einem Lösungsmittel oder in der Schmelze gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 0 bis 250°C umgesetzt, wobei vorzugsweise das YH_2 durch den Zusatz bindender Mittel (z.B. Acetanhydrid) oder mittels physikalischer Methoden (z.B. destillativ) entfernt werden kann, oder

b) Verbindungen der Formel



in welcher

R_2 und R_3

gemeinsam die für die neuen Farbstoffe der Formel (I) mit $T = 0$ genannte Bedeutung besitzen,

Z

für OH, O(C₁-C₄-Alkyl), insbesondere -OCH₃, O(C₁-C₅-Acyl), insbesondere O-CO-CH₃, Cl, Br, (C₁-C₄-Alkyl)₂N, insbesondere (CH₃)₂N, (C₆-C₁₀-Aryl)NH, insbesondere Phenyl-, (C₆-C₁₀-Aryl)(C₁-C₄-Alkyl)N, insbesondere (Phenyl)(CH₃)N, (C₆-C₁₀-Aryl)(C₁-C₅-

Acyl)N, insbesondere (Phenyl)(COCH₃)N, NH₂ oder (C₁-C₄-Alkyl)NH, insbesondere CH₃NH, steht und R₂ und R₃ die unter a) genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel

5 R₁-H (E7)

unter Abspaltung von ZH gegebenenfalls in einem Lösungsmittel oder einer Schmelze bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C umgesetzt. Vorteilhaft ist es auch hier, einen Katalysator zuzusetzen und ZH zu binden.

10 Bevorzugt wird nach der Herstellungsvariante a) unter Verwendung der Verbindung (E1) oder (E2) verfahren.

Allgemein als Lösungsmittel für die beiden genannten Verfahren eignen sich Alkohole wie z.B. Ethanol, Methanol, Propanole, Butanole usw., Carbonsäuren wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure usw., Ester, z.B. Ethylacetat, polare aprotische Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dime-
15 thylacetamid, Dimethylsulfoxid usw., Aromaten, z.B. Benzol, Toluol, Xylole, Chlor-, Dichlor-, Trichlorbenzol usw., Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-t-butylether usw., Glykole und deren Ether, z.B. Mono-, Di-, Tri-, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, deren Methyl-, Ethyl-, Butyl-ether usw., Halogenalkanen, z.B. Dichlormethan, Dichlorethan, Chloroform usw.

Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

20 Als saure Katalysatoren seien genannt: Carbonsäuren, z.B. Essigsäure, Propionsäure, Chloressigsäure, Benzoesäure usw., Sulfonsäuren, z.B. Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure usw., anorganische Säuren wie z.B. Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Bromwasserstoffsäure usw., Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Bortrifluorid usw.

Basische geeignete Katalysatoren sind beispielsweise: organische Basen, z.B. Amine wie Triethylamin, Dialkylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin, N,N-Dimethylanilin usw., Alkoholate, z.B. Natriummethylat,
25 Kalium-t-butylat usw., Carbonsäuresalze, z.B. Natrium- oder Kaliumacetat usw., Alkali- oder Erdalkalioxide, -hydroxide oder -carbonate z.B. Natrium-, Kaliumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat usw., Ammoniak, Tetrabutylammoniumhydroxid usw.

Als Umsetzungstemperatur für die unter a) bzw. b) beschriebenen Herstellungsverfahren kommt der

30 Bereich von 0 bis 250 °C in Frage, vorzugsweise zwischen 15 und 220 °C.
Die bereits bekannten Farbstoffe der Formel (I) können in Analogie zum erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, wobei T = O oder N-R₀ bedeutet und R₀ die obige Bedeutung hat.

Für Farbstoffe der Formel (I) mit T = N-R₀ wird bevorzugt nach der Herstellungsvariante (a) unter Verwendung der Verbindung (E1) mit T = N-R₀ verfahren. Verbindungen der Formel (I) mit T = N-R₀ sind
35 zum Teil bekannt aus J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 4 (1984), 615-619; Khim. Geterosikl. Soedin. 1972, 1237.

Die aufgeführten Ausgangsprodukte worin T = O sind im Handel erhältlich oder gut zugänglich z.B. nach WO 9208703; J. Org. Chem. 16 (1951), S. 1588, 1590, u.a.

Die Ausgangsprodukte, worin T = N-R₀ und R₀ die obengenannte Bedeutung hat, sind im Handel
40 erhältlich oder gut zugänglich z.B. nach J. Med. Chem. 32 (1989), S. 437-444; EP-A-252 713 oder US-A-4 690 943.

Unter Massefärben werden hierbei insbesondere Verfahren verstanden, bei denen der Farbstoff in die geschmolzene Kunststoffmasse eingearbeitet wird, z.B. unter Zuhilfenahme eines Extruders, oder bei dem der Farbstoff bereits Ausgangskomponenten zur Herstellung des Kunststoffes, z.B. Monomeren vor der
45 Polymerisation, zugesetzt wird.

Besonders bevorzugte Kunststoffe sind Thermoplaste, beispielsweise Vinylpolymere, Polyester und Polyamide.

Geeignete Vinylpolymere sind Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Butadien-Acrylnitril-Terpolymere, Polymethacrylat u.a..

50 Weiterhin geeignete Polyester sind: Polyethylenterephthalate, Polycarbonate und Celluloseester.

Bevorzugt sind Polystyrol, Styrol-Mischpolymere, Polycarbonate und Polymethacrylat. Besonders bevorzugt ist Polystyrol.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen.

55 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe werden in feinverteilter Form zur Anwendung gebracht, wobei Dispergiermittel mitverwendet werden können aber nicht müssen.

Werden die Farbstoffe (I) nach der Polymerisation eingesetzt, so werden sie mit dem Kunststoffgranulat trocken vermisch oder vermahlen und dieses Gemisch z.B. auf Mischwalzen oder in Schnecken plastifiziert

und homogenisiert. Man kann die Farbstoffe aber auch der schmelzflüssigen Masse zugeben und diese durch Rühren homogen verteilen. Das derart vorgefärbte Material wird dann wie üblich z.B. durch Verspinnen zu Borsten, Fäden usw. oder durch Extrusion oder im Spritzguß-Verfahren zu Formteilen weiterverarbeitet.

5 Da die Farbstoffe der Formel (I) gegenüber Polymerisationskatalysatoren, insbesondere Peroxiden, beständig sind, ist es auch möglich, die Farbstoffe den monomeren Ausgangsmaterialien für die Kunststoffe zuzusetzen und dann in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren zu polymerisieren. Dazu werden die Farbstoffe vorzugsweise in den monomeren Komponenten gelöst oder mit ihnen innig vermischt.

Die Farbstoffe der Formel (I) werden vorzugsweise zum Färben der genannten Polymeren in Mengen
10 von 0,0001 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, eingesetzt.

Durch Zusatz von in den Polymeren unlöslichen Pigmenten, wie z.B. Titandioxid, können entsprechende wertvolle gedeckte Färbungen erhalten werden.

Titandioxid kann in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, verwendet werden.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man transparente bzw. gedeckte brillante, grünstichig gelbe bis violette Färbungen mit guter Hitzebeständigkeit sowie guter Licht- und Wetterechtheit.

In das erfindungsgemäße Verfahren können auch Mischungen verschiedener Farbstoffe der Formel (I) und/oder Mischungen von Farbstoffen der Formel (I) mit anderen Farbstoffen und/oder anorganischen bzw. organischen Pigmenten eingesetzt werden.

20 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

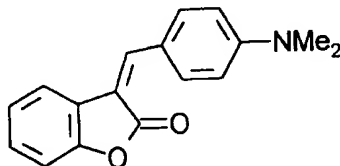
"Teile" sind als Gewichtsteile zu verstehen, soweit nicht anders angegeben.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

25 Me = Methyl
Et = Ethyl
Ph = Phenyl
Ac = Acetyl

Beispiel 1

30

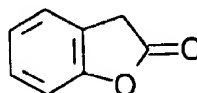


35

40 A) Darstellung

Eine Mischung aus 2,0 g Benzofuranon der Formel

45



50

2,3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 0,2 ml Piperidin und 40 ml Toluol werden 1 Stunde am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit wenig Toluol und Methanol gewaschen und anschließend getrocknet.
Ausbeute: 2,9 g

55

B) FärbebeispieleBeispiel a)

5 100 Teile Polystyrol-Granulat und 0,02 Teile eines Farbstoffes der obigen Formel werden im Trommel-
mischer während 15 Minuten intensiv vermischt. Das trocken angefärbte Granulat wird bei 240 °C auf einer
Schneckspritzgießmaschine verarbeitet. Man erhält transparente, gelbe Platten von sehr guter Lichtecht-
heit. Anstelle von Polystyrol-Polymerisat können auch Mischpolymerisate mit Butadien und Acrylnitril
verwendet werden. Setzt man zusätzlich 0,5 Teile Titandioxid zu, so erhält man farbstarke gedeckte
10 Färbungen.

Beispiel b)

0,015 Teile des Farbstoffes aus Beispiel A) und 100 Teile Polymethylmethacrylat werden trocken
15 vermischt und auf einem 1-Wellenextruder bei 230 °C homogenisiert. Das als Strang aus dem Extruder
austretende Material wird granuliert. Es kann anschließend zu Formen verpreßt werden. Man erhält einen
transparent gelb gefärbten Kunststoff mit guter Licht- und Wetterechtheit.

Beispiel c)

20 100 Teile eines handelsüblichen Polycarbonats werden in Form von Granulat mit 0,03 Teilen des
Farbstoffes aus Beispiel A) trocken gemischt. Das so bestäubte Granulat wird auf einem 2-Wellenextruder
bei 290 °C homogenisiert. Man erhält eine transparente gelbe Färbung von guter Lichtechtheit. Das
gefärbte Polycarbonat wird als Strang aus dem Extruder ausgetragen und zu Granulat verarbeitet. Das
25 Granulat kann nach den üblichen Methoden der Konfektionierung thermoplastischer Massen verarbeitet
werden.

Arbeitet man wie oben beschrieben, aber unter Zusatz von 1 % Titandioxid, so erhält man eine gelbe
gedeckte Färbung.

Beispiel d)

Mit 100 Teilen Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat werden 0,04 Teile des Farbstoffes aus Beispiel A)
trocken vermischt und in einem 2-Wellenextruder bei 190 °C homogenisiert, granuliert und dann zu Formen
auf übliche Weise verpreßt. Man erhält einen transparentgelben Kunststoff von guter Lichtechtheit.

Beispiel e)

0,025 Teile des Farbstoffes aus Beispiel A) werden mit 100 Teilen Polyethylenterephthalat einer
transparenten Type vermischt und in einem 2-Wellenextruder bei 280 °C homogenisiert. Man erhält eine
40 transparente, gelbe Färbung mit guter Lichtechtheit. Nach anschließender Granulierung kann der eingefärb-
te Kunststoff nach den üblichen Methoden der thermoplastischen Verformung verarbeitet werden. Arbeitet
man unter Zusatz von 1 % Titandioxid, so erhält man eine gedeckte Färbung.

Beispiel f)

45 In 98,9 Teilen Styrol werden 0,05 Teile tert.-Dodecylmercaptan sowie 0,05 Teile des Farbstoffes aus
Beispiel A) gelöst. Diese Lösung dispergiert man in einer Lösung aus 200 Teilen entsalztem Wasser, 0,3
Teilen teilverseiftem Polyvinylacetat (z.B. Mowiol® 50/88 der Fa. Hoechst) und 0,05 Teilen Dodecylbenzol-
sulfonat. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Dibenzoylperoxid in 1 Teil Styrol wird die Dispersion unter kräftigem
50 Rühren auf 80 °C erhitzt und die Polymerisation gestartet. Bei Anwendung folgender Polymerisationsbedin-
gungen: 4 h bei 80 °C, 2 h bei 90 °C, 3 h bei 110 °C, 2 h bei 130 °C, erhält man das Polymerisat in einer
Ausbeute von 98 % der Theorie. Das Polymerisat fällt in Form von Perlen an, die je nach Rührbedingungen
einen Durchmesser von 0,1 bis 1,5 mm (D_{50} -Wert) aufweisen. Das Polymerisat wird durch Filtration von
Serum getrennt, bei 110 °C auf eine Restfeuchte von 0,5 % getrocknet. Nach dem Aufschmelzen in einem
55 Mischaggregat (Heißwalze) werden 0,5 % Zinkstearat und 0,2 % Ionol zugemischt und das Polymerisat
granuliert.

Das Polymerisat kann nach den üblichen Methoden der thermoplastischen Verformung, z.B. im
Spritzguß-Verfahren, zu gelben, transparenten Formteilen verarbeitet werden.

Beispiele g)

In 74,8 Teilen Styrol und 25 Teilen Acrylnitril werden 0,2 Teile tert.-Dodecylmercaptan sowie 0,01 Teile des Farbstoffes aus Beispiel A) gelöst, welche anschließend in einer Lösung aus 200 Teilen vollentsalztem Wasser und 0,2 Teilen eines mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisats von Styrol und Maleinsäureanhydrid dispergiert wird. Nach Zusatz von 0,1 Teilen Dibenzoylperoxid, gelöst in einem Teil Styrol, wird die Dispersion unter kräftigem Rühren auf 80 °C erhitzt und die Polymerisation gestartet. Nach der Polymerisation wie im Beispiel f) wird auch in gleicher Weise, wie im Beispiel angegeben, aufgearbeitet. Als Schmiermittel wird 0,5 % Zinkstearat und als Alterungsschutzmittel 0,5 % Ionol auf der Heißwalze eingearbeitet. Das granuliert Polymerisat läßt sich zu transparenten gelben Formteilen verspritzt.

Beispiel h)

In einem kontinuierlich arbeitenden, überflutet gefahrenen Vorreaktor wird eine Lösung aus 99,95 Teilen Styrol, 0,04 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel A) und 0,01 Teilen Di-tert.-butylperoxid eingefahren und bei einer Temperatur von 75 °C anpolymerisiert. Die aus dem Vorreaktor austretende, anpolymerisierte Lösung (Polystyrol-Gehalt 20 %) wird in einem 2-Wellenschneckenaggregat eingeführt. Die beiden Wellen laufen mit 20 Upm gegenläufig. Die vier heiz- bzw. kühlbaren Segmente der Schneckenmaschine werden in der Reihenfolge Produkteintritt - Produktaustritt auf 110 °C, 130 °C, 160 °C, 180 °C gehalten. Das Polymerisat verläßt den Schneckenreaktor mit einer Feststoffkonzentration von 80 %. In einem nachgeschalteten Extruder werden 3 Gew.-Teile Ionol und 5 Gew.-Teile Octylalkohol pro 1000 Gew.-Teile Polymerlösung zudosiert, das Polymerisat entgast und anschließend granuliert. Das gelb gefärbte Granulat kann zu Formteilen verarbeitet werden.

Beispiel i)

0,02 Teile des Farbstoffes aus Beispiel A) werden in 74,97 Teilen Styrol und 25 Teilen Acrylnitril bzw. Methacrylnitril gelöst. Nach Zugabe von 0,01 Teilen Diert.-butylperoxid wird die so erhaltene Lösung in einem kontinuierlich arbeitenden, überflutet gefahrenen Vorreaktor eingefahren. Die Polymerisation und Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel h) angegeben. Das transparente, gelbe Granulat kann nach den üblichen Methoden der Verarbeitung thermoplastischer Massen zu Profilen und Platten weiterverarbeitet werden.

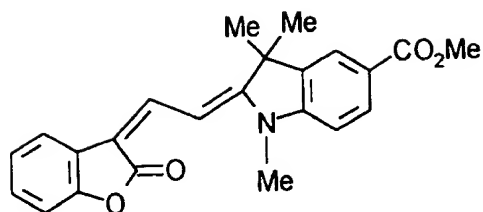
Beispiel k)

In 99,97 Teilen Methylmethacrylat werden 0,03 Teile des Farbstoffes aus Beispiel A) gelöst. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Dibenzoylperoxid wird die Lösung auf 120 °C erhitzt und die Polymerisation gestartet. Nach 30 Minuten wird das anpolymerisierte Methylmethacrylat zwischen zwei Glasplatten bei 80 °C während 10 Stunden auspolymerisiert. Man erhält gelbe, transparente Polymethylmethacrylat-Platten.

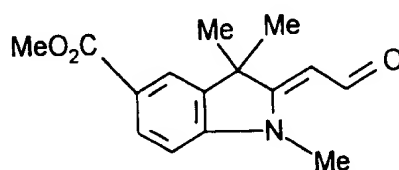
Beispiel l)

100 Teile Polyamid-6-Schnitzel, erhalten durch Polymerisation von ϵ -Caprolactam, werden mit 0,05 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel A) in einer Schüttelmaschine innig vermischt. Die so erhaltenen gepuderten Schnitzel werden bei 260 °C in einem Extruder aufgeschmolzen, die erhaltene Schmelze durch eine Einloch-Düse vom Durchmesser 0,5 mm gepreßt und der austretende Faden mit einer Geschwindigkeit von ca. 25 m/Min. abgezogen. Der Faden läßt sich in heißem Wasser auf das 4-fache verstrecken. Erhalten wird ein transparent gelb gefärbter Faden von ausgezeichneter Lichteinheit. Will man eine gedeckte Färbung erhalten, so gibt man zusätzlich 0,5 Teile Titandioxid zu.

Die Verweilzeit im Extruder kann ohne Beeinträchtigung des Farbtons bis zu 30 Minuten betragen.

Beispiel 2

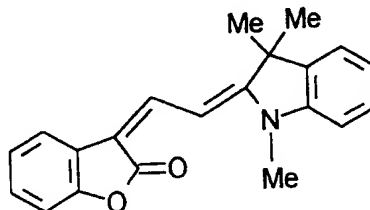
15 Eine Mischung aus 1,34 g Benzofuranon, 3,2 g eines Aldehyds der Formel



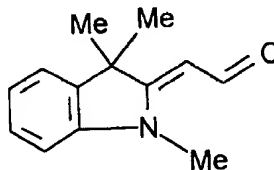
25 0,2 ml Piperidin und 40 ml Toluol werden 2,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus siedendem Toluol umgelöst.

Ausbeute: 2,2 g.

Analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 erhält man farbstärke Gelbtöne mit guten Echtheiten.

Beispiel 3

45 Eine Mischung aus 1,34 g Benzofuranon, 2,01 g der Verbindung der Formel,



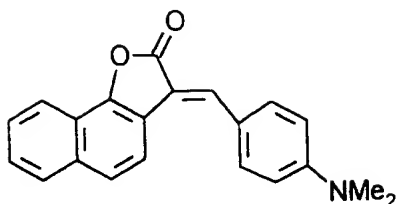
55 0,2 ml Piperidin und 40 ml Toluol wird 1,5 Stunden unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend entfernt man das Toluol im Vakuum und überschichtet das harzige Produkt mit Cyclohexan. Nach einigen Stunden zerreibt man das erstarrte Produkt mit Cyclohexan und saugt den Niederschlag danach ab. Ausbeute: 2,6 g.

Analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 gefärbt, erhält man intensive, gelbe Färbungen.

Beispiel 4

5

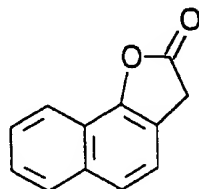
10



Eine Mischung aus 1,84 g des Naphthofuranons der Formel

15

20



25 1,5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 0,2 ml Piperidin und 25 ml Toluol wird 2 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 2,6 g.

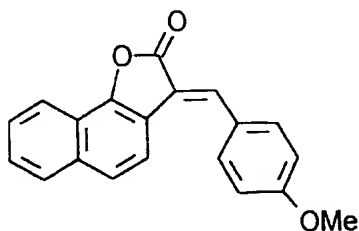
Färbt man den obigen Farbstoff analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1, so erhält man echte, farbstarke Gelbtöne.

30

Beispiel 5

35

40

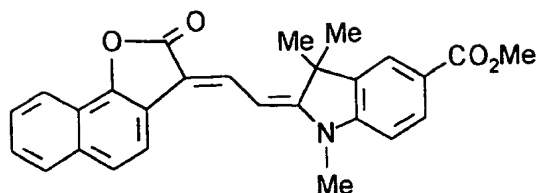


45 Eine Mischung aus 2,76 g des Naphthofuranons aus Beispiel 4, 2,04 g 4-Methoxybenzaldehyd, 0,2 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 2 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 3,3 g.

Analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 gefärbt, liefert der obige Farbstoff farbstarke grünstichig gelbe Färbungen.

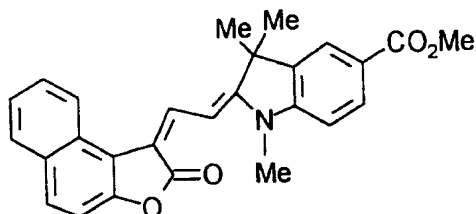
50

55

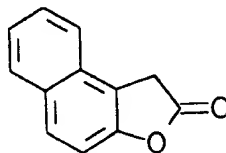
Beispiel 6

1,84 g des Naphthofurans aus Beispiel 4, 3,2 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 0,2 ml Piperidin und 40 ml Toluol werden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach 4 Stunden filtriert man die Reaktionsmischung und fällt aus dem Filtrat das Produkt in der Kälte mit viel Methanol. Ausbeute: 1,1 g.

Färbt man den obigen Farbstoff analog den Färbbeispielen aus Beispiel 1, so erhält man farbstarke Orangetöne.

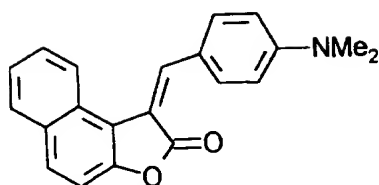
Beispiel 7

Eine Mischung aus 2,0 g des Furanons der Formel



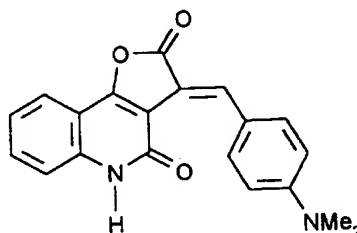
2,6 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 0,2 ml Piperidin und 30 ml Xylol wird 2 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den entstandenen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Pyridin/Methanol um. Ausbeute: 1,0 g.

In Kunststoffen liefert der Farbstoff analog den Färbbeispielen aus Beispiel 1 intensive, rote Färbungen.

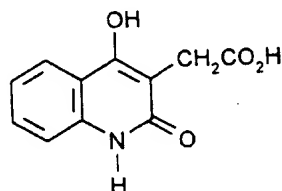
Beispiel 8

Eine Mischung aus 2,0 g des Furanons aus Beispiel 7, 1,5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 0,2 ml Piperidin und 30 ml Toluol werden 2 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend saugt man den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Methanol um. Ausbeute: 0,9 g.

Obiger Farbstoff färbt Kunststoffe entsprechend den Färbebeispielen aus Beispiel 1 in kräftigen Orangetönen.

Beispiel 9

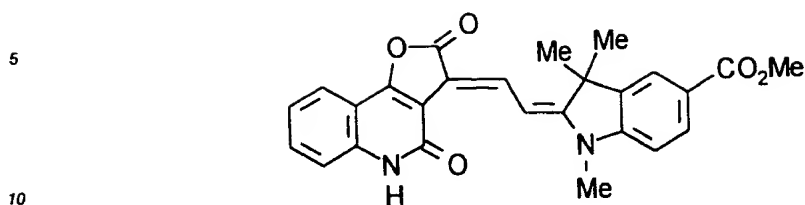
Eine Mischung aus 1,6 g eines Chinolons der Formel



1,15 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 10 ml Eisessig und 12,5 ml Essigsäureanhydrid wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Eisessig und Methanol. Ausbeute: 1,8 g.

Farbstarke orange Färbungen liefert der Farbstoff, wenn er analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 ausgefärbt wird.

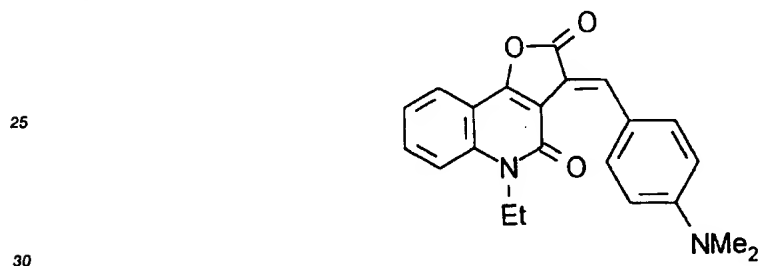
Beispiel 10



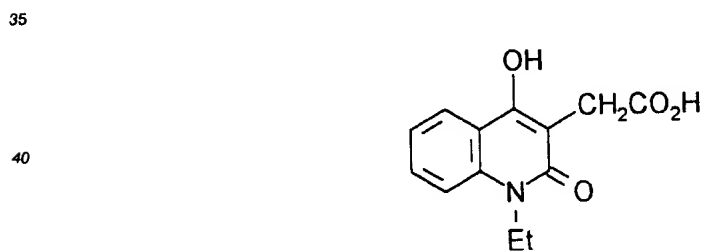
1,3 g des Chinolons aus Beispiel 9, 2,0 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 10 ml Eisessig und 12,5 ml
 15 Acetanhydrid werden 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend saugt man den Niederschlag kalt ab
 und wäscht mit Methanol nach. Ausbeute: 2,4 g.

Der Farbstoff zeigt, entsprechend den Färbebeispielen aus Beispiel 1 gefärbt, intensive orangerote
 Farbtöne mit guten Echtheiten.

20 Beispiel 11



Eine Mischung aus 9,8 g des Chinolons der Formel



45 6,7 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 20 ml Eisessig und 25 ml Acetanhydrid wird 30 Minuten zum Sieden
 erhitzt und anschließend heiß abgesaugt. Der Niederschlag wird mit wenig Eisessig und Methanol gewa-
 schen. Ausbeute: 13,3 g.

Analog den obigen Färbebeispielen gefärbt, erhält man gelbe Färbungen mit guten Echtheiten.

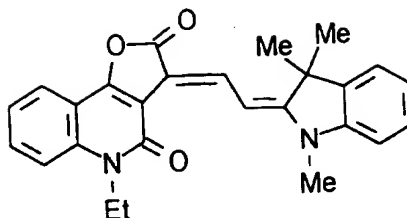
50

55

Beispiel 12

5

10

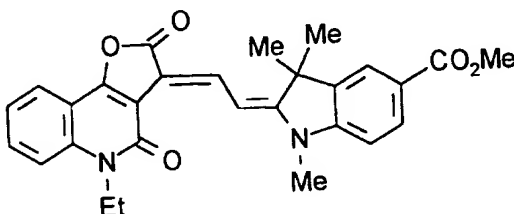


3,7 g des Chinolons aus Beispiel 11, 3,16 g des Aldehyds aus Beispiel 3, 20 ml Eisessig und 25 ml
 15 Acetanhydrid werden 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt wird
 abgesaugt, mit Eisessig und Aceton gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,5 g.
 Entsprechend den Färbebeispielen aus Beispiel 1 ausgefärbt, liefert der obige Farbstoff farbstarke
 Orangetöne.

20 Beispiel 13

25

30

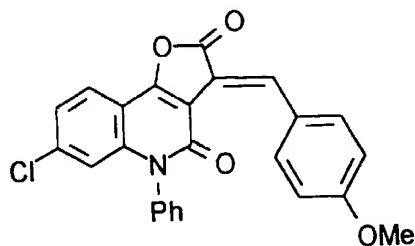


Eine Mischung aus 3,7 g des Chinolons aus Beispiel 11, 5,04 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 20 ml
 35 Eisessig und 25 ml Essigsäureanhydrid erhitzt man 30 Minuten zum Sieden und läßt sie dann erkalten. Der
 entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Essigsäure, Methanol und Aceton gewaschen und getrock-
 net. Ausbeute: 6,3 g.
 Analog den obigen Färbebeispielen aus Beispiel 1 gefärbt, erhält man mit obigem Farbstoff farbstarke
 orange Färbungen.

40 Beispiel 14

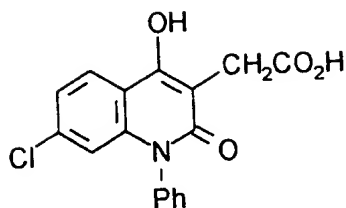
45

50



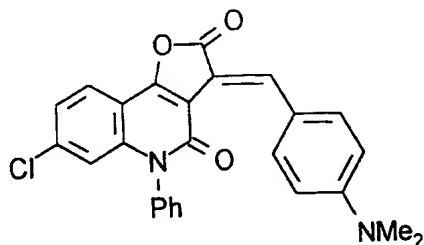
Eine Mischung aus 3,3 g des Chinolons der Formel

55



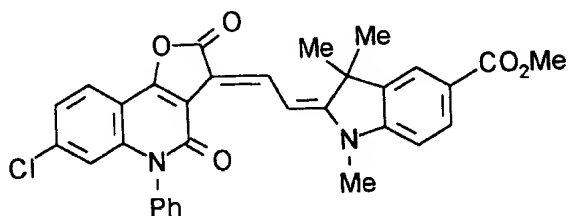
10 1,6 g 4-Methoxybenzaldehyd, 20 ml Eisessig und 25 ml Acetanhydrid wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird bei ca. 80 °C abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Ausbeute: 1,6 g.
 15 Grünstichig gelbe Färbungen erhält man, wenn man den Farbstoff analog den obigen Färbebeispielen aus Beispiel 1 ausfärbt.

Beispiel 15



30 3,3 g des Chinolons aus Beispiel 14, 1,8 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 40 ml Eisessig und 50 ml Essigsäureanhydrid werden 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Danach wird der Niederschlag bei ca. 80 °C abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 4,3 g.
 35 Analog zu den Färbebeispielen 1B) gefärbt, ergibt der Farbstoff orangerote Farbtöne.

Beispiel 16



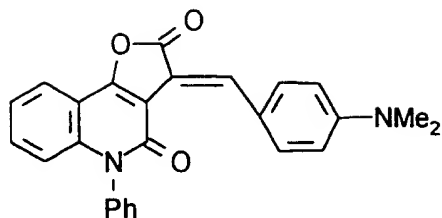
50 4,42 g des Chinolons aus Beispiel 14, 5,04 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 20 ml Eisessig und 25 ml Acetanhydrid werden 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Danach kühlt man auf Raumtemperatur ab, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Methanol und Aceton nach. Ausbeute: 7,1 g.
 Entsprechend der Färbebeispiele 1B) ausgefärbt, liefert der obige Farbstoff intensive, blautichig rote Färbungen.

55

Beispiel 17

5

10

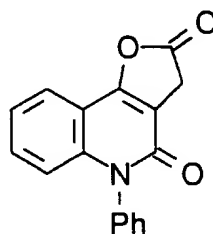


Eine Mischung aus 2,77 g der Verbindung der Formel

15

20

25



1,5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 12 ml Acetanhydrid und 10 ml Eisessig wird 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird heiß abgesaugt und mit Eisessig und Methanol gewaschen. Ausbeute: 3,7 g.

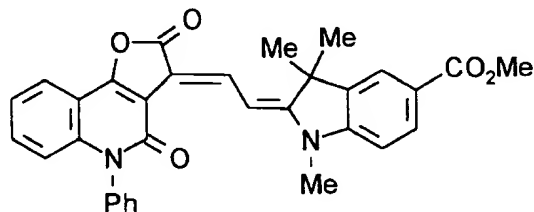
30

Analog zu den Färbebeispielen 1B) gefärbt erhält man kräftige, rotstichig gelbe Färbungen.

Beispiel 18

35

40

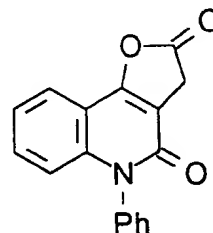


45

Eine Lösung von 2,77 g der Verbindung der Formel

50

55



und 3,15 g des Aldehyds aus Beispiel 2 in 12,5 ml Acetanhydrid und 10 ml Essigsäure wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach läßt man erkalten und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Das Produkt wird

mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g

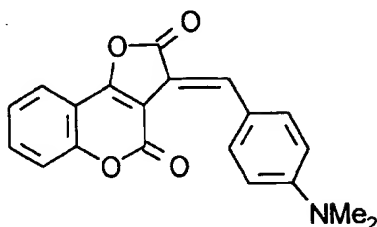
Entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt ergibt der obige Farbstoff kräftige Rottöne in Kunststoffen.

5

Beispiel 19

10

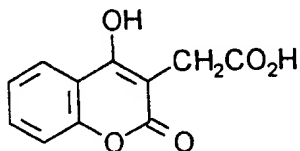
15



Eine Mischung aus 1,65 g des Coumarins der Formel

20

25



30

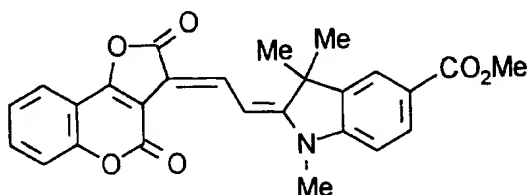
1,1 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 8 ml Acetanhydrid und 7 ml Essigsäure wird 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird bei 70 °C abgesaugt, mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,5 g.

Der obige Farbstoff färbt Kunststoffe gemäß der Färbebeispiele 1B) in intensiv orangen Tönen.

Beispiel 20

35

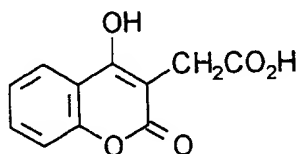
40



45

1,65 g des Coumarins der Formel

50

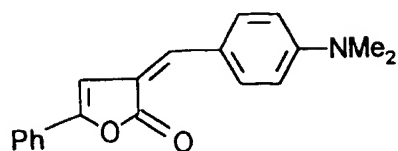


55

und 2,4 g des Aldehyds aus Beispiel 2 werden in 12 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Essigsäure 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt und mit Eisessig und Methanol gewaschen. Ausbeute: 3,3 g.

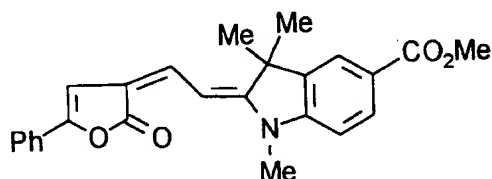
In Kunststoffen analog zu den Färbebeispielen 1B) gefärbt, erhält man kräftige Rottöne mit guter Lichtechtheit.

Beispiel 21



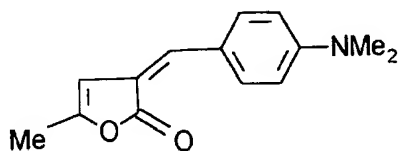
- 15 Eine Mischung aus 3,56 g 3-Benzoylpropionsäure, 2,98 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 12,5 ml Acetanhydrid und 10 ml Eisessig wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus 20 ml Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 2,4 g.
Der Farbstoff liefert entsprechend nach den Färbebeispielen 1B) gefärbt farbstarke Gelbtöne.

20 Beispiel 22



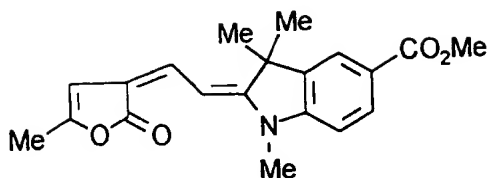
- 25 Eine Mischung aus 3,56 g 3-Benzoylpropionsäure, 6,4 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 12,5 ml Acetanhydrid und 10,0 ml Eisessig wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wird nach dem Erkalten abgesaugt und durch Umfällen aus DMF/Wasser gereinigt. Ausbeute: 2,8 g.
30 Nach den Färbebeispielen 1B) färbt obiger Farbstoff Kunststoffteile in intensiven orangen Tönen.

Beispiel 23



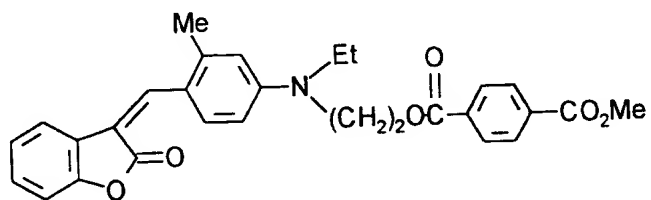
- 40 Eine Mischung aus 2,2 g α -Angelicalacton (5-Methyl-2-furanon), 3,0 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,1 ml Piperidin wird im Verlauf von 3 Stunden auf 180 bis 185°C erhitzt und anschließend 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit destilliert man das Reaktionswasser ab. Verteilt auf 2 Portionen setzt man in Abständen insgesamt 4,4 g α -Angelicalacton und 0,5 ml Piperidin nach. Die Reaktionsmischung wird dann in Eisessig gelöst und das Produkt mit Eis/Wasser fraktioniert gefällt, wobei insgesamt 1,35 g reines Produkt erhalten werden.

Der Farbstoff liefert entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt farbstarke Gelbtöne.

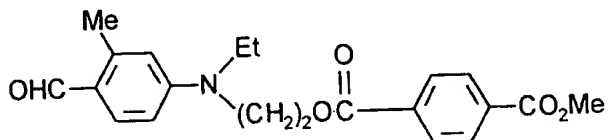
Beispiel 24

Eine Mischung aus 2,2 g α -Angelicalacton, 6,3 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 30 ml Toluol und 0,3 ml Piperidin wird 18 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand anschließend aus 15 ml Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 1,2 g.

Nach den Färbebeispielen 1B) färbt obiger Farbstoff Kunststoffe in intensiven Gelbtönen.

Beispiel 25

Eine Mischung aus 3,3 g des Benzofuranons aus Beispiel 1, 6,3 g eines Aldehyds der Formel



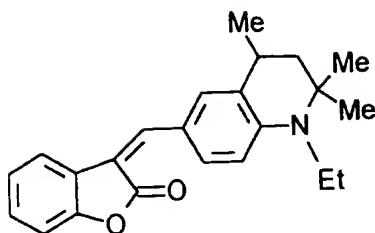
12,5 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Eisessig wird 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mehrmals mit Ligroin durchgerieben und das Ligroin wiederholt abdekantiert. Dann verrührt man den Rückstand mit einigen Portionen Diethylether, und engt die Etherphase anschließend ein. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 1,7 g.

Entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt erhält man mit obigem Farbstoff kräftige Gelbtöne.

Beispiel 26

5

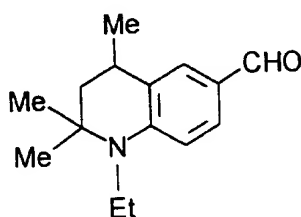
10



Eine Lösung von 2,7 g des Benzofurans aus Beispiel 1, 4,1 g des Aldehyds der Formel

15

20



25

und 0,3 ml Piperidin in 30 ml Toluol wird 1 Stunde unter Rückfluß am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Danach entfernt man die flüchtigen Anteile im Vakuum und verreibt den Rückstand mehrmals mit frischen Ligroin-Portionen. Anschließend nimmt man den zähen Rückstand in Diethylether auf und kühlt auf 0 °C ab. Der entstandene Niederschlag wird kalt abgesaugt und getrocknet.

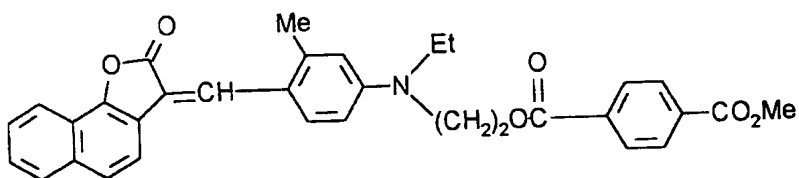
30 Ausbeute 1,6 g.

In Kunststoffen analog den Färbebeispielen 1B) gefärbt ergibt obiger Farbstoff intensive gelbe Töne.

Beispiel 27

35

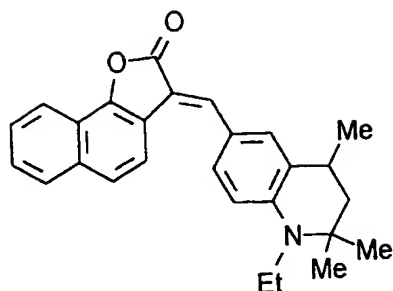
40



Eine Mischung aus 1,84 g des Naphthofuranons aus Beispiel 4, 3,7 g des Aldehyds aus Beispiel 25, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 2 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend destilliert man 10 ml Toluol ab und läßt erkalten. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute 0,9 g. Weitere 2,0 g fallen aus den vereinigten Toluol- und Ether-Filtraten beim Stehen über Nacht aus.

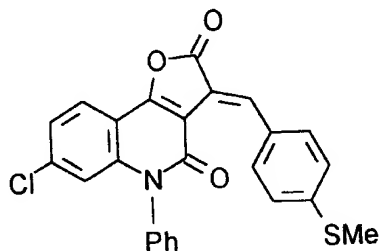
Analog den Färbebeispielen 1B) ausgefärbt erhält man mit obigem Farbstoff kräftige rotstichige Gelbtöne.

55

Beispiel 28

Eine Lösung von 1,84 g des Naphthofuranons aus Beispiel 4 und 2,3 g des Aldehyds aus Beispiel 26 in 12,5 ml Acetanhydrid und 10,0 ml Eisessig wird 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird in 100 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung werden nun unter heftigem Rühren 50 ml Wasser getropft; danach rührt man noch über Nacht nach. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus 10 ml Toluol erhält man 1,9 g des obigen Produktes.

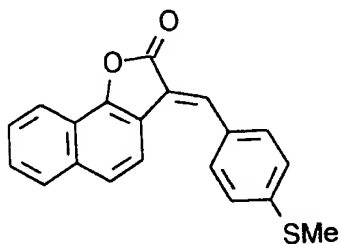
In Kunststoffen entsprechend den Färbebeispielen 1B) gefärbt ergibt dieser Farbstoff farbstarke Orangetöne.

Beispiel 29

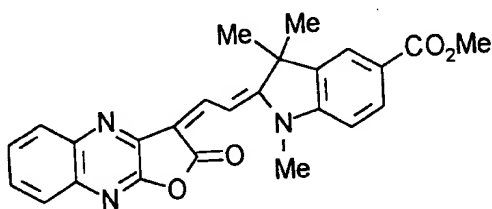
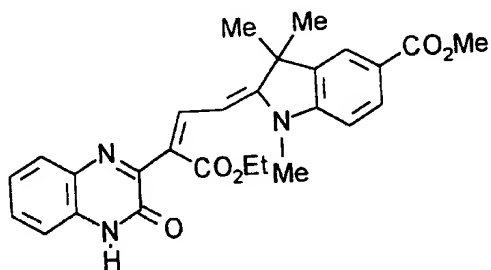
Eine Mischung aus 2,3 g des Chinolins aus Beispiel 14, 1,06 g 4-Methylthiobenzaldehyd, 0,04 g Natriumacetat, 12,5 ml Acetanhydrid und 10 ml Essigsäure wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wird anschließend heiß abgesaugt, mit Essigsäure und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,3 g.

Analog zu den Färbebeispielen 1B) gefärbt ergibt obiger Farbstoff brillante farbstarke Gelbtöne in

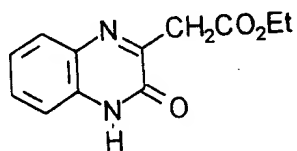
Kunststoffen.

Beispiel 30

- 15 Eine Lösung von 3,6 g des Naphthofuranons aus Beispiel 4, 3,0 g 4-Methylthiobenzaldehyd und 0,08 g Natriumacetat in 12,5 ml Acetanhydrid und 10,0 ml Essigsäure wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 2,5 g.
Entsprechend der Färbebeispiele 1B) ausgefärbt, liefert obiger Farbstoff intensive, gelbe Kunststoffefärbungen.

Beispiel 311. Stufe

Eine Mischung aus 3,5 g des Chinoxalins der Formel



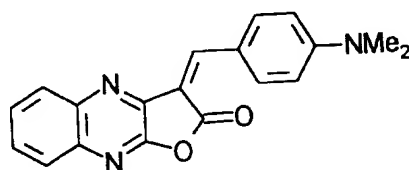
4,6 g des Aldehyds aus Beispiel 2, 12,5 ml Acetanhydrid und 10 ml Essigsäure wird 2 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Methanol in der Hitze gelöst. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,9 g.

2. Stufe

3,0 g des Produkts der ersten Stufe werden in 30 ml 1-Chlornaphthalin zusammen mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäurehydrat kurz auf 240 °C erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 50 ml Methanol zu und saugt das ausgefallene Endprodukt ab. Nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 1,4 g des obigen Endproduktes.

Analog zu den Färbebeispielen 1B) gefärbt erhält man mit diesem Farbstoff intensive Rottöne.

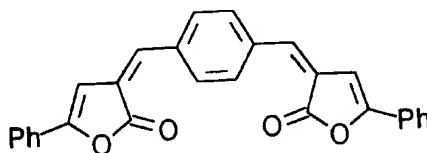
Beispiel 32



3,5 g des Chinoxalins aus Beispiel 31, 2,3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 12,5 ml Acetanhydrid und 10,0 ml Essigsäure werden 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile vollständig im Vakuum und versetzt den Rückstand mit 30 ml 1-Chlornaphthalin und 0,1 g p-Toluolsulfonsäurehydrat. Die Lösung wird 45 Minuten auf 240 °C erhitzt und dann nach dem Abkühlen auf 50 °C mit Methanol versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 0,5 g.

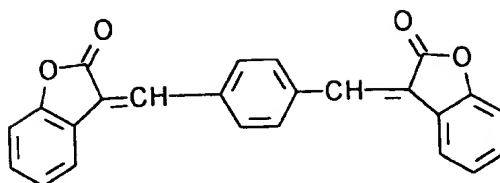
In Kunststoffen entsprechend der Färbebeispiele 1B) ausgefärbt ergibt obiger Farbstoff kräftige orange Färbungen.

Beispiel 33

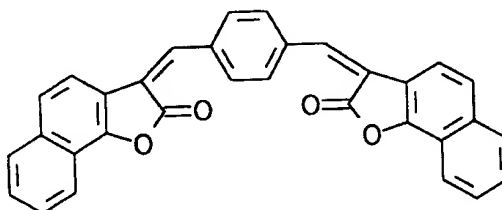


Eine Lösung von 4,5 g Benzoylpropionsäure, 1,4 g Terephthaldialdehyd und 0,04 g Natriumacetat in 12,5 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Essigsäure wird 20 Minuten unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend versetzt man mit weiteren 10 ml Essigsäure und saugt den Niederschlag heiß ab, welcher gründlich mit Essigsäure und Methanol gewaschen wird. Ausbeute: 3,5 g.

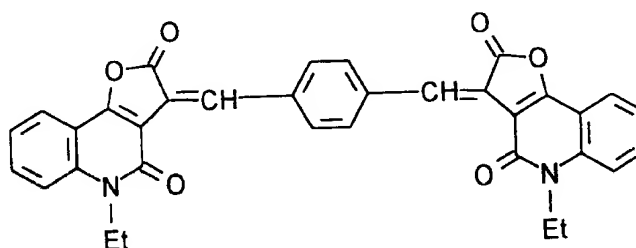
Kunststoffe werden durch obigen Farbstoff entsprechend der Färbebeispiele 1B) intensiv orange gefärbt.

Beispiel 34

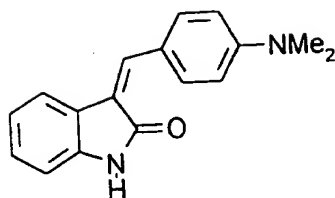
Eine Mischung aus 6,7 g des Benzofuranons aus Beispiel 1, 2,7 g Terephthaldialdehyd, 0,08 g Natriumacetat, 12,5 ml Acetanhydrid und 10 ml Essigsäure wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 5,8 g.
Intensive Gelbtöne erhält man, wenn man obigen Farbstoff analog den Färbebeispielen 1B) in Kunststoffen ausfärbt.

Beispiel 35

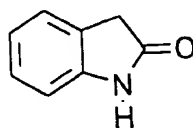
Eine Suspension aus 2,5 g Naphthofuran aus Beispiel 4, 0,73 g Terephthaldialdehyd, 0,025 g Natriumacetat, 10 ml Acetanhydrid und 8 ml Essigsäure wird 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit Essigsäure und Methanol gewaschen. Ausbeute: 2,0 g.
Nach den Färbebeispielen 1B) gefärbt führt obiger Farbstoff zu brillanten orangen Farbtönen.

Beispiel 36

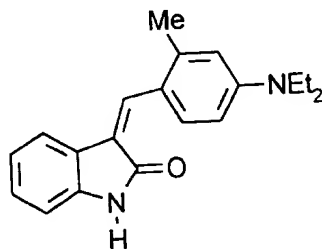
Eine Mischung aus 4,95 g des Chinolons aus Beispiel 11, 1,34 g Terephthaldialdehyd, 12,5 ml Acetanhydrid und 10 ml Essigsäure wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird bei 80 °C abgesaugt, mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,8 g.
Entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt erhält man mit obigem Farbstoff Gelbtöne.

Beispiel 37

Eine Mischung aus 2,2 g 2-Indolon der Formel



2,3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 2 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend kühlt man auf Raumtemperatur und saugt den Niederschlag ab. Er wird mit Toluol und Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,8 g.
Entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt, erhält man mit obigem Farbstoff Gelbtöne.

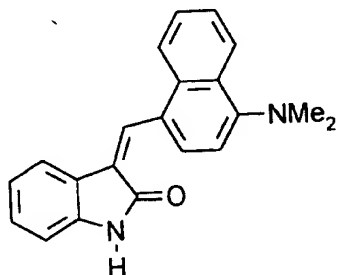
Beispiel 38

Eine Mischung aus 2,2 g 2-Indolon, 3,1 g 4-Diethylamino-2-methylbenzaldehyd, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 3 Stunden unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit Toluol und Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,5 g.
Analog zu den Färbebeispielen 1B) gefärbt ergibt obiger Farbstoff brillante farbstarke Gelbtöne in Kunststoffen.

sieren aus Toluol erhält man 3,7 g.

In Kunststoffen analog den Färbebeispielen 1B) gefärbt ergibt obiger Farbstoff intensive gelbe Töne.

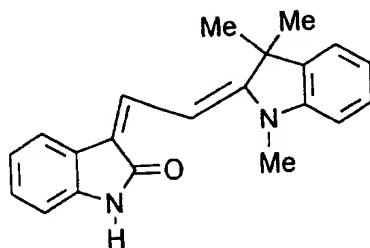
Beispiel 41



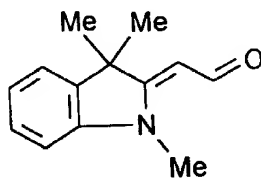
Eine Mischung aus 2,2 g 2-Indolon, 4,8 g 4-Dimethylaminonaphthalin-1-carbaldehyd, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 1 Stunde am Wasserabscheider erhitzt. Danach verdünnt man mit Toluol und saugt den Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit Toluol und Diethylether erhält man 4,1 g des Farbstoffes obiger Formel.

Analog den Färbebeispielen 1B) ausgefärbt erhält man mit obigem Farbstoff kräftige Gelbtöne.

Beispiel 42



3,0 g Aldehyd der Formel



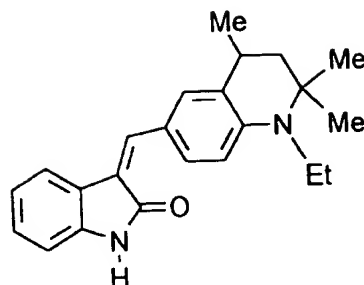
und 2,2 g 2-Indolon setzt man in 30 ml Toluol bei Gegenwart von 0,3 ml Piperidin in üblicher Weise um. Nach dem Filtrieren und Toluol- und Diethylether-Wäsche fallen 4,6 g des obigen Produktes an.

Analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 erhält man farbstarke rotstichige Gelbtöne mit guten Echtheiten.

Beispiel 39

5

10

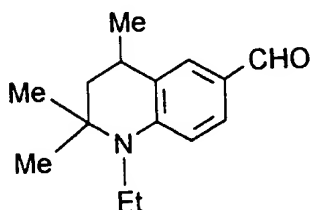


15

2,2 g 2-Indolon werden analog zu Beispiel 1 mit 3,5 g eines Aldehyds der Formel

20

25

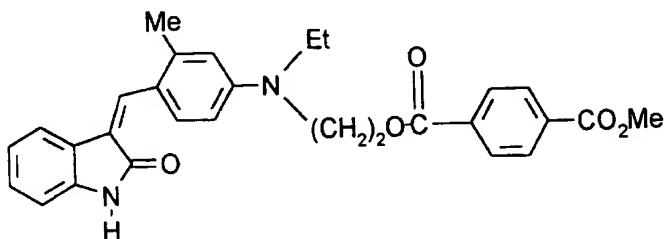


umgesetzt. Anschließend engt man im Vakuum ein und fällt das Produkt mit Diethylether. Ausbeute: 4,1 g.
Entsprechend der Färbbeispiele 1B) ausgefärbt liefert obiger Farbstoff intensive, gelbe Kunststoffein-
färbungen.

Beispiel 40

35

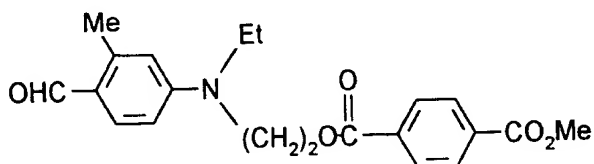
40



45

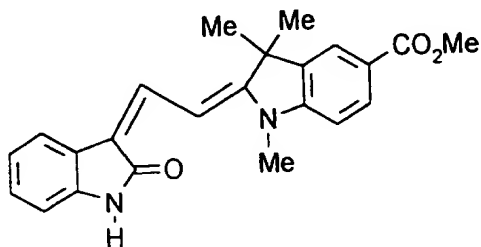
2,2 g 2-Indolon, 5,5 g des Aldehyds der Formel

50

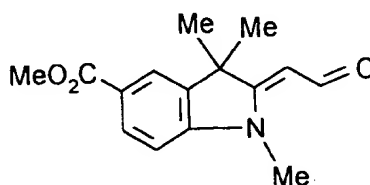


55

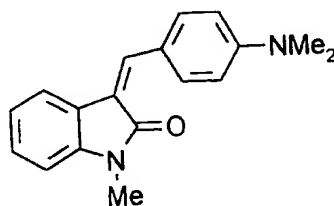
0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol werden 1 Stunde unter Auskreisen des Reaktionswassers erhitzt.
Anschließend saugt man das Produkt ab, wäscht mit Toluol und Ether und trocknet. Nach dem Umkristalli-

Beispiel 43

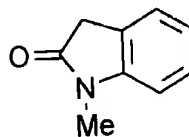
15 Eine Mischung aus 2,2 g Indolon, 4,6 g des Aldehyds der Formel



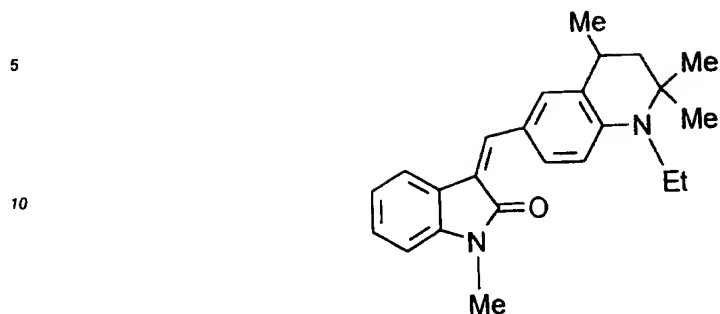
25 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 30 Minuten am Wasserabscheider erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird bei 100 °C abgesaugt und in üblicher Weise gewaschen. Ausbeute: 4,4 g.
Färbt man den obigen Farbstoff analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1, so erhält man echte, farbstarke Gelbtöne.

Beispiel 44

45 Eine Mischung aus 2,2 g 1-Methyl-2-indolon der Formel

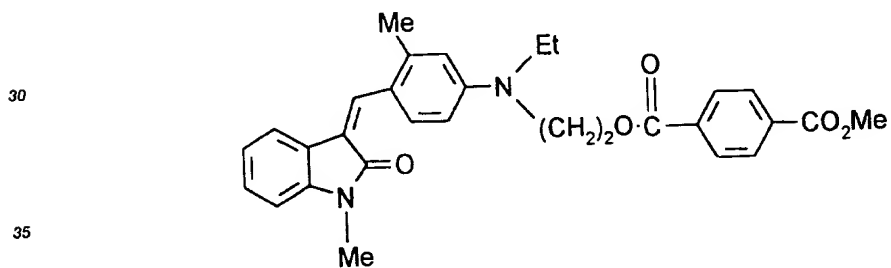


55 2,3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 4 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in heißem Methanol; beim Erkalten fällt das Produkt aus, wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 2,3 g
Analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 gefärbt, liefert der obige Farbstoff farbstarke gelbe Färbungen.

Beispiel 45

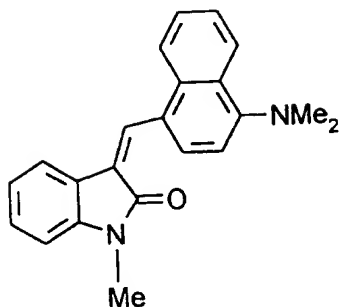
Eine Lösung von 2,4 g 1-Methyl-2-indolon, 3,8 g des Aldehyds aus Beispiel 39 und 0,3 ml Piperidin in 30 ml Toluol wird 6 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Methanol zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fällt das Produkt als Öl aus. Nach dem Dekantieren wird es getrocknet und danach mit Ligroin extrahiert. Beim Erkalten fällt der Farbstoff kristallin aus und wird abgesaugt. Ausbeute: 0,7 g.

Der Farbstoff liefert entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt farbstarke Gelbtöne.

Beispiel 46

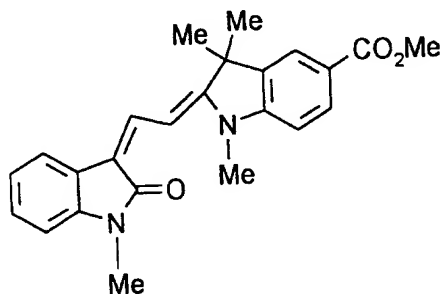
Analog zu Beispiel 45 werden 2,4 g 1-Methyl-2-indolon mit 5,5 g des Aldehyds aus Beispiel 40 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 1,6 g.

Nach den Färbebeispielen 1B) färbt obiger Farbstoff Kunststoffe in intensiven Gelbtönen.

Beispiel 47

Eine Mischung aus 2,4 g 1-Methyl-2-indolon, 4,8 g 4-Dimethylamino-naphthalin-1-carbaldehyd, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 2,5 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit Toluol und Methanol gewaschen. Ausbeute: 2,9 g.

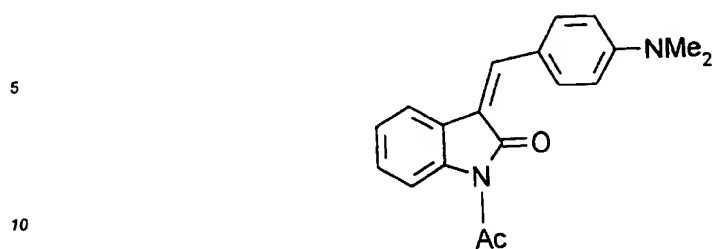
Entsprechend der Färbebeispiele 1B) gefärbt erhält man mit obigem Farbstoff kräftige Gelbtöne.

Beispiel 48

Eine Suspension aus 2,4 g 1-Methyl-2-indolon, 4,2 g des Aldehyds aus Beispiel 43, 0,3 ml Piperidin und 30 ml Toluol wird 2 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Danach wird heiß filtriert und mit 10 ml siedendem Toluol nachgewaschen. Beim Erkalten fällt der Farbstoff aus dem Filtrat aus. Nach dem Absaugen und Diethyletherwäsche fallen 3,9 g des obigen Produktes an.

In Kunststoffen entsprechend den Färbebeispielen 1B) gefärbt ergibt dieser Farbstoff farbstarke rotstichige Gelbtöne.

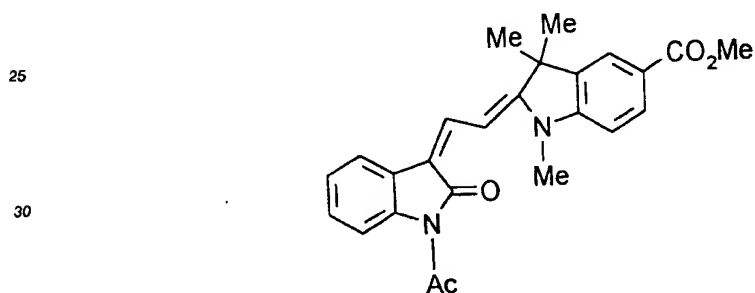
Beispiel 49



- 15 Eine Lösung von 2,0 g 2-Indolon, 2,3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 12,5 ml Acetanhydrid und 10,0 ml Essigsäure wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 50 ml Methanol 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird bei 60 °C abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 3,2 g.
- Analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 gefärbt, erhält man intensive, gelbe Färbungen.

20

Beispiel 50



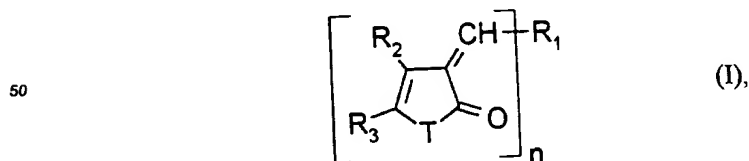
35

Analog zu Beispiel 13 werden 2,2 g 2-Indolon mit dem Aldehyd aus Beispiel 43 umgesetzt. Nach 20 Minuten wird abgekühlt, das Produkt abgesaugt und mit Acetanhydrid und Methanol gewaschen. Ausbeute: 2,9 g.

- 40 In Kunststoffen liefert der Farbstoff analog den Färbebeispielen aus Beispiel 1 intensive gelbe Färbungen.

Patentansprüche

- 45 1. Verfahren zum Massefärben von Kunststoffen mit Farbstoffen der Formel (I)



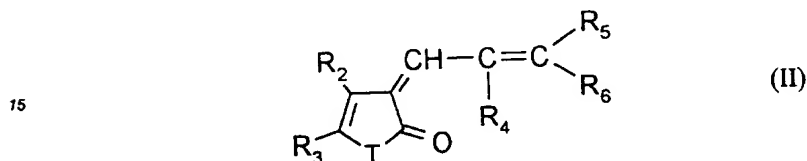
55

worin
T
R₀

für 0 oder N-R₀ steht, worin
H, Alkyl, Aryl, Acyl bedeutet oder mit R₃ oder R₂ zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen

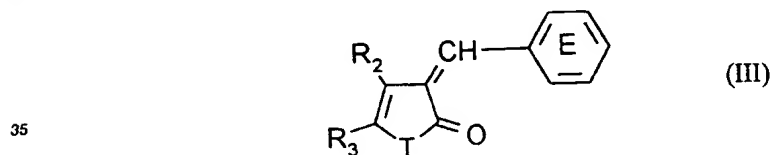
- Ring bildet,
 n 1 oder 2 bedeutet,
 R₁ für n = 1, Aryl, Hetaryl oder Heterocyclidenmethyl und
 für n = 2, eine direkte Bindung oder Arylen bedeutet,
 5 R₂, R₃ unabhängig voneinander für H, Alkyl, Aryl, Aryl- oder Alkylsulfonyl, Cyano, einen Rest der
 Formel -COR stehen, worin R für Alkoxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino,
 Alkyl oder Aryl steht oder gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten
 aromatischen, heteroaromatischen oder heteroaliphatischen Ringes bilden.

- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Formel (II)



- 20 einsetzt, worin
 R₄ und R₆ zusammen den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroa-
 romatischen Restes bilden und
 R₅ für H, Alkyl, Halogen, OH, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Acyloxy, Dialkylamino
 oder Acylamino steht, oder
 25 R₅ und R₆ zusammen den Rest eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rings
 bilden und
 R₄ für H oder Alkyl steht.

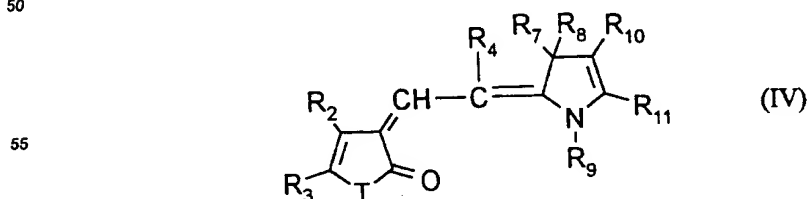
- 30 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Formel (III)



- 40 einsetzt, worin
 der Ring E gegebenenfalls mit Alkyl, Halogen, OH, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio,
 Dialkylamino oder Acylamino substituiert ist.

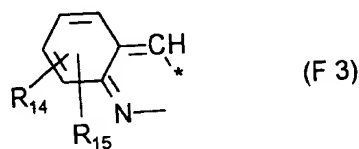
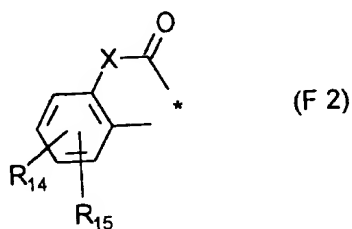
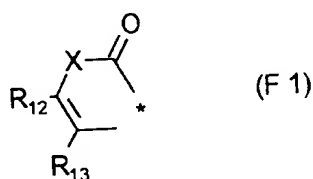
- 45 4. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin
 R₅ und R₆ zusammen den Rest eines gegebenenfalls ein- oder zweifach benzanellierten
 und/oder weitersubstituierten Pyrrols, Thiazols, Oxazols, Imidazols, Pyridins, Pyrans
 oder Pyrimidins bilden.

- 50 5. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe der Formel (IV) eingesetzt
 werden,

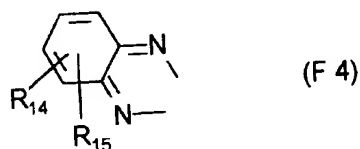


- worin
 R_7, R_8 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl stehen oder gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten carbocyclischen 5- oder 6-Rings bilden,
 R_9 eine gegebenenfalls durch Phenyl, Cl, OH, CN, Alkoxy, Dialkylamino oder Acyloxy substituierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet und
 R_{10}, R_{11} gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten Benzol- oder Naphthalinringes bilden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe der Formel (I) eingesetzt werden, worin
 R_2 für Wasserstoff steht und
 R_3 für C_1 - C_4 -Alkyl oder gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Cl, Br oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht, oder
 R_2 und R_3 gemeinsam einen Rest der Formel



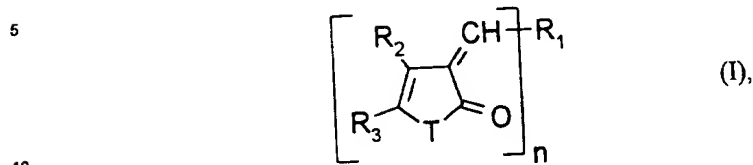
oder



- bilden,
 wobei die mit * markierte Bindung die R_2 -Verknüpfung kennzeichnet und worin
 X für O oder N- R_{16} steht, wobei $R_{16} = H, C_1$ - C_6 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,
 R_{12} für H, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 R_{13} für H, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Aminocarbonyl, Mono- oder dialkylaminocarbonyl, Arylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, Benzyl oder Cl steht,
 R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander für H, Cl, C_1 - C_4 -Alkyl C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy-
 carbonyl stehen oder gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls mit diesen Substituenten substituierten Benzolringes bilden oder
 R_2 und R_3 den Rest eines gegebenenfalls substituierten Benzo- oder Naphthoringes bilden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß T = O bedeutet.

8. Farbstoffe der Formel (I)



15 worin
T = 0,
n = 1 oder 2,
R₁ für n = 1 Aryl, Hetaryl oder Heterocyclidenmethyl und
für n = 2 eine direkte Bindung oder Arylen bedeutet und
R₂ und R₃ gemeinsam den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen, heteroaroma-
tischen oder heteroaliphatischen Ringes bilden,
20 ausgenommen Farbstoffe der Formel

25

30

35

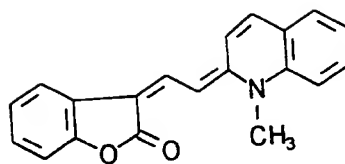
40

45

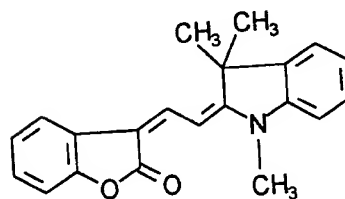
50

55

5

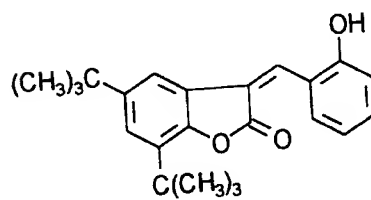


10



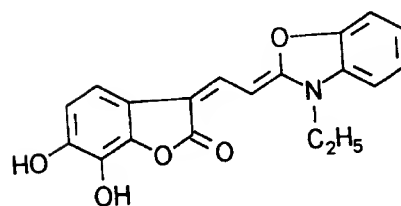
15

20



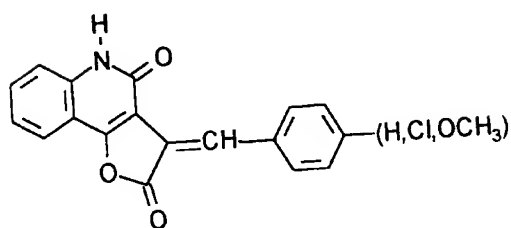
25

30



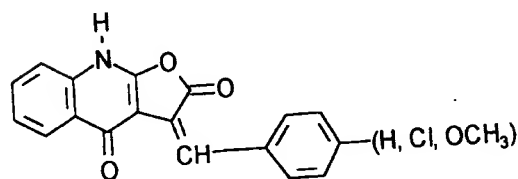
35

40

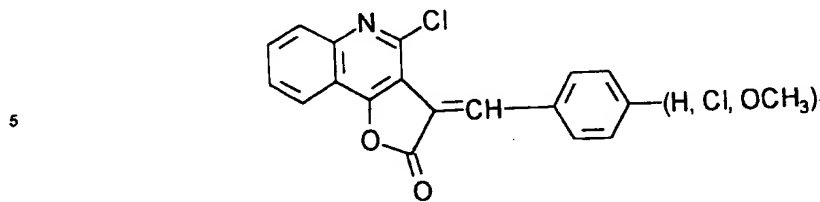


45

50



55

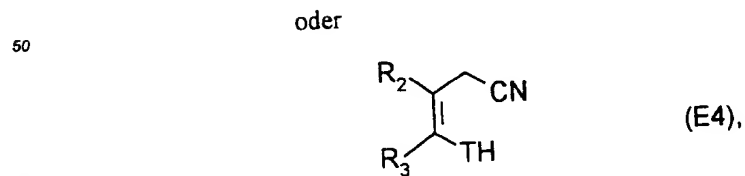
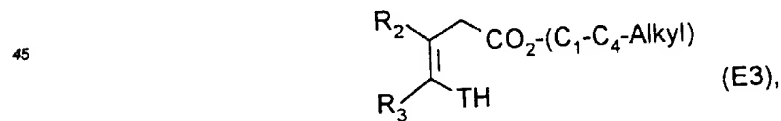
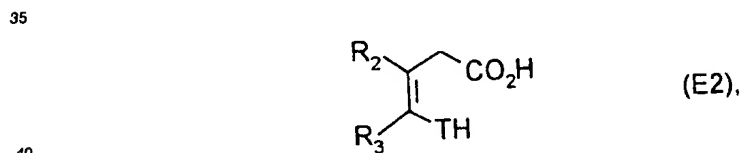
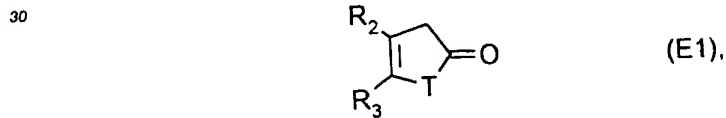


10 und



20 worin
R 2-Furyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2-Bromophenyl, 4-Bromophenyl, 2-Chlorophenyl, 3-Chlorophenyl, 4-Chlorophenyl, 2-Fluorophenyl, 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Methylenedioxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 4-Dimethylamino-phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl und 3,4-Diethoxyphenyl bedeutet.

- 25
9. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel

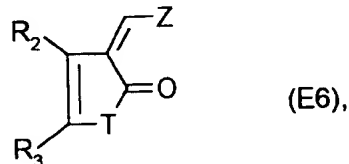


in welcher

Y für O, (C₆-C₁₀-Aryl)-N, (C₁-C₄-Alkyl)₂N[•], (C₆-C₁₀-Aryl)(C₁-C₅-Acyl)N[•] oder (C₆-C₁₀-Aryl)-
(C₁-C₄-Alkyl)N[•] steht,

in einem Lösungsmittel oder in der Schmelze gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators bei
einer Temperatur von 0 bis 250 °C umgesetzt, oder

b) Verbindungen der Formel



in welcher

Z für OH, O(C₁-C₄-Alkyl), O(C₁-C₅-Acyl), Cl, Br, (C₁-C₄-Alkyl)₂N, (C₆-C₁₀-Aryl) NH, (C₆-C₁₀-
Aryl)(C₁-C₄-Alkyl)N, (C₆-C₁₀-Aryl)(C₁-C₅-Acyl)N, NH₂ oder (C₁-C₄-Alkyl) NH steht,

mit Verbindungen der Formel



unter Abspaltung von ZH gegebenenfalls in einem Lösungsmittel oder einer Schmelze bei einer
Temperatur von 0 bis 250 °C umgesetzt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein Thermoplast ist,
insbesondere ein Vinylpolymer, Polyester oder Polyamid.

11. Kunststoffe, gefärbt nach wenigstens einem der Verfahren 1 bis 7.

12. Kunststoffe, gefärbt mit wenigstens einem der Farbstoffe gemäß Anspruch 8.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 9171

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cls)
X	WO-A-80 01566 (SANDOZ AG.) * Verbindungen 31, 35, 61; Seite 19, Absatz 5; Beispiel 7 * * Ansprüche 11,12,15-25; Beispiel 11 *	8,9,11, 12	C09B23/00 C09B23/04 C09B23/10 C08K5/34 C08K5/15
A	---	1-7,10	
A,D	GB-A-966 865 (ILFORD LIMITED) * Seite 4, Zeile 38 - Seite 5, Zeile 10 *	1-12	
A	---		
A	CH-D-559 664 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) * Ansprüche *	1-12	
A	---		
A	FR-A-942 834 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 9 *	1-12	
A	---		
A	EP-A-O 527 383 (BAYER AG.) * Ansprüche 1,10 *	1-12	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abgeschlossen am der Recherche 25. Oktober 1994	Prüfer Ginoux, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (04/94) (P0400)